

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] The formation approach of the hole pattern characterized by to form the hole pattern of the diameter of an osculum in the approach of forming a hole pattern in the photoresist film formed on the substrate rather than the diameter of a hole made into the purpose by exposure and development, to heat to temperature higher 10 degrees C or more subsequently than the softening initiation temperature of the photoresist film, and to make it reduce to the diameter of a hole aiming at an aperture according to heat deformation of the photoresist film.

[Claim 2] The formation approach of the hole pattern according to claim 1 characterized by forming the hole pattern of 0.2-1.0 micrometers of apertures by exposure and development, and making this reduce to 0.1-0.5 micrometers of apertures according to heat deformation.

[Claim 3] The formation approach of the hole pattern according to claim 1 or 2 characterized by making the diameter of a hole of the hole pattern formed by exposure and development reduce to 1/2 or less according to heat deformation.

[Claim 4] The formation approach of the hole pattern according to claim 1 to 3 characterized by softening initiation temperature using a thing 135 degrees C or less as photoresist film.

[Claim 5] The formation approach of the hole pattern according to claim 1 to 4 characterized by developing negatives after giving post exposure baking after exposure.

[Claim 6] The photoresist spreading constituent for forming the hole pattern of the aperture which consists of alkali fusibility resin, a sensitization agent, and a solvent, is made to reduce the diameter of a hole which is characterized by softening initiation temperature being 135 degrees C or less, and which heated to temperature higher 10 degrees C or more than this softening initiation temperature, and was formed of exposure and development after development, and is made into the purpose.

[Claim 7] The photoresist spreading constituent for consisting of alkali fusibility resin, a sensitization agent, and a solvent, forming the hole pattern of 0.2-1.0 micrometers of apertures by the exposure and development which are characterized by softening initiation temperature being 135 degrees C or less, and forming the hole pattern which heat to temperature higher 10 degrees C or more than this softening initiation temperature, and 1/2 or less is made to reduce the diameter of a hole after development, and is made into the purpose.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the approach of forming the hole pattern of a minute aperture in the photoresist film.

[0002]

[Description of the Prior Art] If high integration of it is carried out and dynamic random access memory (DRAM) is taken for an example whenever an integrated circuit follows a year, although it has 16M bit memory capacity, formal production is started now, and also it is progressing to what is 64M bit. It is required that the demand to a photolithography technique indispensable to production of an integrated circuit should also become severe every year, and now should have submicron pattern formation ability also to a photoresist in connection with it.

[0003] It is known that the resolution (R) of a resist pattern is generally expressed with a formula (1).

$$R=k\text{-}\lambda/NA \text{ --- (1)}$$

here  $\lambda$  — the wavelength of the source of exposure, NA:projection lens numerical aperture, and k:constant it is. That is, it is effective in improvement in the resolution of a resist pattern short wavelength-ization of the source of exposure and to enlarge projection lens numerical aperture.

[0004] Although an ultraviolet radiation line called g linear light (wavelength of 436nm) or i linear light (wavelength of 365nm) of a mercury lamp was conventionally used for the source of exposure of resist pattern formation, a far-ultraviolet beam of light with more short wavelength, a vacuum-ultraviolet beam of light, an electron ray, an X-ray, etc. are increasingly used as the light source with detailed-izing of a pattern. However, in the conventional photoresist, there are various problems — the absorption by the side of short wavelength is large — and it has not yet resulted in practical use level.

[0005] Moreover, resolution improves so that lens numerical aperture is large, but conversely, since the depth of focus and exposure area fall, about 0.6 are made into the limitation practical. As mentioned above, there is a limitation in enlarging short-wavelength-izing and lens numerical aperture of the source of exposure. Moreover, research of the detailed pattern formation using hyperresolution techniques, such as a phase shift technique and deformation lighting technology, is also done briskly. A phase shift technique reverses the phase of the adjoining mask transparency section mutually, and acquires optical high contrast. However, as for this technique, development of the detailed pattern formation approach that it does not use a phase shift method since a mask production process becomes complicated is desired.

[0006] As one of the technique of detailed-izing of a photoresist pattern, post exposure baking (only henceforth PEB) is known. The purpose of PEB is by causing the thermal diffusion of the sensitization agent exposed with heating to equalize concentration distribution of the sensitization agent by the standing wave. While the irregularity of the shape of stripes looked at by this by the photoresist side attachment wall after development graduates, the omission nature of a pattern improves and resolution improves.

[0007] Moreover, the postbake which heat-treats after development is known from the former.

Postbake evaporates the developer and rinse which remained on the interior or the front face of a photoresist, is removed, and aims at generating prevention of the heat-resistant improvement as an etching mask pattern, the amount reduction of side etching at the time of wet etching, the improvement in adhesion with a substrate interface, and the gas from the photoresist at the time of an ion implantation further etc. therefore, UV curing and CF<sub>4</sub> which irradiate far ultraviolet rays and perform optical crosslinking reaction of a photoresist while heat in order to make it the pattern formed of exposure and development not deform in postbake the technique of lessen deformation at the time of BEKO of plasma fluorination processing of gas etc. have been taken (the resist ingredient handbook for semiconductor integrated circuits, editorial supervision: Tsugio Yamaoka, 1996, a rear rise company, 215 pages). Therefore, it is supposed using the photoresist with softening initiation temperature high if possible that it carries out to softening initiation temperature at temperature with little [soon] heat deformation if possible.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purposes of this invention are approaches other than amelioration of a photoresist or an exposure technique, and are to offer the approach of forming the hole pattern of detailed apertures, such as a contact hole.

[0009]

[Means for Solving the Problem] It faces forming a hole pattern in the photoresist film formed on the substrate according to this invention. Rather than the diameter of a hole first made into the purpose by the exposure and development by the conventional method, form the hole pattern of the diameter of an osculum and it heats to temperature higher 10 degrees C or more subsequently than the softening initiation temperature of the photoresist film. By making it reduce to the diameter of a hole aiming at an aperture according to heat deformation of the photoresist film, the hole pattern of a detailed aperture can be formed easily. That is, this invention tends to form the hole pattern of a desired aperture by making it transform the formed pattern positively by heat treatment by contrast that it was performed as the postbake which is heat treatment after the development currently performed conventionally avoided deformation of the formed pattern if possible.

[0010]

[Embodiment of the Invention] If this invention is explained in detail, in this invention, exposure and development of the photoresist film can be performed according to a conventional method. The semi-conductor wafer of III-V compounds, such as a silicon wafer which has the level difference by which various kinds of insulator layers, an electrode, and wiring were formed in the silicon wafer or the front face as a substrate, a blank mask, GaAs, and AlGaAs, etc. can be used. As a photoresist spreading constituent for applying to a substrate and forming the photoresist film, the so-called positive type photoresist spreading constituent which usually consists of a quinone diazide system sensitization agent, alkali fusibility resin, and solvents, such as naphthoquinonediazide, is used.

[0011] Although conventionally well-known various alkali fusibility resin can be used as alkali fusibility resin, for example, novolak resin, polyhydroxy styrene or its derivative, a styrene maleic anhydride copolymer, etc. are used, it is desirable to use novolak resin, polyhydroxy styrene or its derivative, especially novolak resin. As novolak resin, a phenol, o-cresol, m-cresol, Alkylphenols, such as p-cresol, 3-ethylphenol, 2, 5-xyleneol, and 3,5-xyleneol Alkoxy \*\*, such as 2-methoxy phenol, 4-methoxyphenol, and 4-phenoxy phenol, aryloxy phenols, Naphthols, such as alpha-naphthol, beta-naphthol, and 3-methyl-alpha-naphthol 1, 3-dihydroxybenzene, 1, 3-dihydroxy-2-methylbenzene, Hydroxy aromatic compounds, such as polyhydroxy benzenes, such as 1, 2, 3-trihydroxy benzene, 1 and 2, 3-trihydroxy-5-methylbenzene, 1 and 3, and 5-trihydroxy KISHIN benzene, Aliphatic series aldehydes, such as formaldehyde, a paraformaldehyde, an acetaldehyde, and a paraldehyde What carried out the polycondensation can be used, being able to use carbonyl compounds, such as alkyl ketones, such as aromatic aldehyde, such as a benzaldehyde, and an acetone, as a catalyst for a hydrochloric acid, a sulfuric acid, oxalic acid, etc. That which carried out the pyrogenetic reaction of any one or more sorts of formaldehyde, an acetaldehyde, and the paraldehyde, using [that] a hydrochloric acid, oxalic acid, etc. as a catalyst, and carried out the polycondensation preferably to more than a kind of m-cresol, p-

cresol, 2, and 5-xyleneol and the 3,5-xyleneol is used. Especially the photoresist that especially a desirable thing makes a hydrochloric acid, oxalic acid, etc. a catalyst, made carry out the pyrogenetic reaction of m-cresol, p-cresol and 2, and 5-xyleneol, and a formaldehyde independent or formaldehyde and an acetaldehyde or a paraldehyde, was made to carry out a polycondensation, and was prepared using this has the remarkable improvement in resolution.

[0012] As for especially the polystyrene equivalent weight average molecular weight (only henceforth molecular weight) of novolak resin, 20,000 or less are [ 30,000 or less ] desirable. 500 or more are desirable especially desirable, and the minimum is 3,000 or more. When molecular weight was too low, the softening initiation temperature of the photoresist film falls too much and heat deformation is carried out with heating, it is easy to transform a hole pattern. Conversely, if molecular weight is too high, when softening initiation temperature will become high too much and heat deformation will be carried out with heating, dimension control will separate from a good temperature requirement.

[0013] As polyhydroxy styrene or its derivative, that to which the polymerization of the hydroxystyrene derivatives, such as 4-hydroxystyrene, 3-methyl-4-hydroxystyrene, and 3-chloro-4-hydroxystyrene, was carried out by the well-known approach can be used. Moreover, as long as it is a request, the above-mentioned alkali fusibility resin may be returned by hydrogen etc., and what made extinction of a short wavelength field low may be used. Unless it has a bad influence on this invention, substituents, such as a halogen atom, a nitro group, and an ester group, may combine with the aromatic compound for furthermore manufacturing alkali fusibility resin.

[0014] As a sensitization agent containing an orthoquinone diazido radical, ester or amides, such as a 1, 2-benzoquinone diazido-4-sulfonic-acid, 1, 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonic-acid, 1, and 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonic acid, are usually used. For example, it is desirable polyhydroxy alkyl compounds, such as a glycerol and pentaerythritol, or novolak resin, bisphenol A, 4, 4', and to use 4'' of ester, such as a polyhydroxy aromatic compound [ such as - trihydroxy phenylmethane, gallate, quercetine morin, and a polyhydroxy benzophenone ], 1, 2-benzoquinone diazido-4-sulfonic-acid, 1 and 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonic acid, 1, and 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonic acid. Especially, ester with phenol nature hydroxyl group-containing compound is desirable, and especially ester with novolak resin is desirable.

[0015] As a solvent used for preparation of a photoresist spreading constituent For example, hydroxycarboxylic acid ester, such as methyl lactate, ethyl lactate, and glycolic-acid ethyl Glycol ether ester, such as ethylcellosolve acetate, methyl-cellosolve acetate, and propylene-glycol-monomethyl-ether acetate Keto carboxylate, such as methyl pyruvate and pyruvic-acid ethyl Alkoxy carboxylate, such as 3-methoxy-methyl propionate and 3-ethoxy ethyl propionate Ketones, such as an acetylacetone, cyclopentanone, a cyclohexanone, and 2-heptanone Keto ether, such as diacetone alcohol methyl ether, acetol, Ether, such as amides, such as keto alcohol, such as diacetone alcohol, dimethylacetamide, and dimethylformamide, an anisole, and diethylene-glycol wood ether, etc. is mentioned. Moreover, the mixed solvent which added a xylene, butyl acetate, etc. if needed can also be used. Especially, when preservation stability, membranous homogeneity, safety, the ease of handling, etc. are taken into consideration, it is desirable to use the mixed solvent which contains 3-methoxy methyl propionate, methyl lactate, or ethyl lactate as a principal component, and it is desirable to use a mixed solvent with 3-methoxy methyl propionate, ethyl lactate, propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, or butyl acetate especially.

[0016] The concentration of the alkali fusibility resin in a photoresist spreading constituent is usually 1 - 30 % of the weight, and the concentration of a sensitization agent is usually 0.01 - 15 % of the weight. And it is usually twice [ 0.001 - 1.0 weight ] the rate of the sensitization agent to alkali fusibility resin of this. Furthermore, to the photoresist spreading constituent used by this invention, in order to raise spreading nature, a surfactant can be added. A fluorochemical surfactant is desirable especially. The concentration in a photoresist spreading constituent is usually 2,000 ppm or less. 500 ppm or less are 150 ppm or less especially preferably. Moreover, the triphenyl methanol for controlling the sensitizer for the extinction nature ingredient for lessening effect of the scattered reflection light from a substrate and the improvement in

sensibility and a dissolution property, a triphenylmethane color, a benzopinacol, etc. can also be added further.

[0017] Moreover, the cross linking agent of the alkali fusibility resin which acts under acid conditions can also be added if needed. The compound which contains cross-linking radicals, such as hydroxymethyl groups, such as hexamethoxy methylation melamine, N and N', and N'-tetra-hydroxymethyl SAKUSHINAMIDO, a tetramethoxy methylation urea, 2 and 4, and 6-trihydroxy methylation phenol, a methoxymethyl radical, and an ethoxy methyl group, in [ two or more ] a monad as such a cross linking agent is mentioned.

[0018] Since it is made to heat-treat and transform after exposing and developing the photoresist film which applied the above-mentioned photoresist spreading constituent to the substrate, and formed it in this invention, it is important to be able to make it deform with sufficient repeatability, and to prepare a photoresist spreading constituent so that easily [ control of the deformation ]. For example, in the so-called positive type photoresist which consists of the most common quinone diazide system sensitization agent and novolak resin, if the temperature more than softening temperature is added, the formation of a form status change by the surface tension of a photoresist and hardening by crosslinking reaction will take place. If the temperature of 150 degrees C or more is added, since extreme deformation will arise or the hardening reaction by the pyrolysis of a sensitization agent will arise, it becomes very difficult to control heat deformation. On the other hand, heat deformation cannot be produced if softening initiation temperature of a photoresist is not exceeded. Usually, it is most desirable from a viewpoint of the controllability of deformation to make it heat-treat and deform from the softening initiation temperature of the photoresist film at 10-30 degrees C and temperature especially high 15-25 degrees C.

[0019] Therefore, as for especially the softening initiation temperature of the photoresist film, it is desirable to design at 100 degrees C - 125 degrees C 135 degrees C or less. If softening initiation temperature is 100 degrees C or more, it will be hard to generate the heat deformation at the time of PEB. If sharp past deformation control is fundamentally difficult for the less than 100-degree C photoresist film with heat and softening initiation temperature exceeds 135 degrees C, the range of heat treatment temperature with good dimension control will become very narrow.

[0020] Although the softening initiation temperature of the photoresist film is fundamentally determined by the combination of alkali fusibility resin, a sensitization agent, a solvent, an additive, etc., if average molecular weight of alkali fusibility resin is generally enlarged, softening initiation temperature will increase, and if average molecular weight is made small, softening initiation temperature will fall. Moreover, if the boiling point of a solvent is generally high and there are many amounts of residual solvents in the photoresist film, softening initiation temperature will fall, but if the boiling point of a solvent is low and there are few amounts of residual solvents in the photoresist film, softening initiation temperature will rise. On the other hand, since the molecular weight and the solvent kind of alkali fusibility resin are greatly related also to the fundamentality ability of photoresists, such as sensibility, and resolving power, development residue, it is important for them to design a photoresist, balancing softening initiation temperature and fundamentality ability.

[0021] Usually, since the solvent which heats after applying a photoresist spreading constituent to a substrate, fully removes a solvent, and remains is also removed by PEB etc., the effect of a solvent to the softening initiation temperature of the photoresist film is not so large actually. Therefore, according to the approach of the after-mentioned example, the photoresist film is formed about a photoresist spreading constituent, and it has the softening initiation temperature (in this invention, this is called softening initiation temperature of a photoresist spreading constituent) measured according to the measuring method of the softening initiation temperature of the photoresist film which carries out a postscript about this, and can identify with the softening initiation temperature of the photoresist film formed from this photoresist spreading constituent mostly. That is, the softening initiation temperature of a photoresist spreading constituent can be measured, and contraction actuation of the diameter of a hole in this invention can be performed based on this.

[0022] Applying a photoresist spreading constituent to a substrate can use a spin coat method, a spray method, the gaseous-phase applying method, etc. that what is necessary is just to carry out with a conventional method. Especially use of a spin coat method is desirable. Moreover, after applying a photoresist constituent, in order to mainly remove the solvent in a constituent, it is desirable to carry out grade heat treatment for 60 – 120 seconds at 60–110 degrees C. Although especially the thickness of the photoresist film is not limited, it is desirable as thickness after desiccation to be especially referred to as 0.7–1.5 micrometers 0.5–3.0 micrometers.

[0023] As a beam of light, g line (436nm), i line (365nm), excimer laser light (KrF:248nm, ArF:193nm), etc. can be used that what is necessary is just to perform exposure with a conventional method. It is desirable to use g line or i line especially. In this invention, after exposure, PEB may be given, before performing development. 80–130 degrees C, PEB is a 100–120-degree C temperature requirement, and is usually preferably performed for 50 – 90 seconds for 30 – 120 seconds.

[0024] The water solution of organic alkali usually like tetramethylammonium hydroxide (TMAH) and the usual inorganic alkali, an alcoholic solution, etc. can be used for a developer that what is necessary is just to choose suitably with the configuration of the photoresist constituent to be used, the molecular weight of alkali fusibility resin, etc. In this invention, although the hole pattern of the diameter of an osculum is formed rather than the diameter of a hole made into the purpose on the occasion of exposure, the aperture is usually 0.2–1.0 micrometers, and is 0.4–0.8 micrometers preferably. If this diameter of a hole is too large, even if it carries out heat deformation, the hole of the aperture made into the purpose will not be obtained, or the configuration of a hole will become a defect. There is a possibility that a hole may be buried, and although not buried, it becomes impossible conversely, to secure a desired aperture only by a dimension controllability getting worse for a while, if the diameter of a hole formed of exposure and development is too small. Usually, although the diameter of a hole may be made to reduce easily to 1/2 or less according to heat deformation, it is difficult to make the aperture after heat deformation smaller than 0.1 micrometers. Therefore, although the diameter of a hole after heat deformation is usually 0.1–0.5 micrometers, if it is a request, it is also possible to set the diameter of a hole after heat deformation to 0.05 micrometers. Contraction of the diameter of a hole by heat deformation should usually make 0.1–0.9 micrometers 0.2–0.6 micrometers preferably.

[0025] Especially the heat treatment approach for carrying out heat deformation to the aperture aiming at the hole formed of exposure and development is not limited, and hot blast circulation BEKU, contact BEKU, contiguity BEKU, etc. can be used for it. Moreover, especially the mode of heat treatment is not limited, either, a temperature up may be continuously carried out to predetermined heat treatment temperature, and you may heat-treat several times at different temperature. the range which is higher than the softening initiation temperature of the photoresist film with which processing is presented although what is necessary is just to choose suitably according to the diameter of a hole made into the class of photoresist, the heat treatment approach, a warm up procedure, and the purpose at least 10 degrees C or more as for the temperature and time amount of heat treatment, and does not exceed 150 degrees C — it is a 130–150-degree C temperature requirement preferably, and is a 30 – 400-second about room. Temperature is too high, or when time amount is too long, heat deformation of the hole formed of exposure and development is too large, and there is [ \*\*\*\* / that a hole is buried completely ] a possibility that the configuration of a hole may become poor [ \*\*\*\*\* ]. Conversely, temperature is not too low, or if time amount is too short, extent of heat deformation of a hole will be small and the hole of the aperture made into the purpose will not be formed.

[0026]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention still more concretely, this invention is not limited to the following examples, unless the summary is exceeded. In addition, especially, as long as there was no explanation, the handling of the photoresist solution after precision filtration was performed in the clean room of the so-called class 100 of the yellow room which cut light 500nm or less. Moreover, the following performed measurement of softening

initiation temperature in preparation of a photoresist spreading constituent, formation of the photoresist film, exposure and development, and a list.

[0027] photoresist spreading constituent preparation: — sensitization agent: — the esterification object (it is 29% of rate of average esterification to a phenolic hydroxyl group) of the resin (weight average molecular weight 1100) which was made to carry out the polycondensation of m-cresol and the acetaldehyde by the mole ratio 1:0.710, and was obtained, and a 1 and 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonic acid was used.

[0028] Alkali fusibility resin: The novolak resin (weight average molecular weight 4000) manufactured by carrying out the polycondensation of the mixture of 5:4:1 (mole ratio) of m-cresol, p-cresol and 2, and 5-xyleneol and the mixture of 8:2 (mole ratio) of formaldehyde and an acetaldehyde was used.

[0029] Photoresist spreading constituent: As 7.21g [ of admiration illuminants ], 9.60g [ of alkali-fusibility resin ], and benzopinacol 0.17g, 23.0g of methoxy methyl propionates, and a spreading disposition top agent, the mixed dissolution of Fluorad FC-430 (Sumitomo 3M make) was carried out so that it might be set to 100 ppm. Precision filtration of this was carried out with the filter made from Teflon of 0.2 micrometers of apertures, and the photoresist spreading constituent was prepared.

[0030] Formation of the photoresist film: The photoresist spreading constituent was applied to the 5 inch silicon wafer by 3000 – 5000rpm in the spin coater by the great Japan screen company, on the hot plate, it acted as the PURIBE king during 60 seconds at 90 degrees C, and the 0.96-micrometer photoresist film was formed. The softening initiation temperature of this photoresist film was 120 degrees C.

[0031] Exposure and development: The photoresist film was exposed by i line stepper (NSR1755i7A) by NIKON CORP. through the mask of a contact hole pattern (1.00 micrometers, 0.80 micrometers, and 0.70 micrometers). Then, for [ PEB ] 60 seconds was given at 110 degrees C, negatives were developed in 2.38% of tetramethylammonium hydroxide water solution, and the wafer with which the contact hole pattern (1.06 micrometers, 0.86 micrometers, and 0.72 micrometers) was formed, respectively was obtained. In addition, when it exposed using the mask of a 0.25-micrometer contact hole pattern, even if it changed various exposure conditions, the contact hole was crushed and did not carry out opening.

[0032] Measurement of softening initiation temperature: The wafer with which the photoresist film is formed was exposed through the mask by i line stepper (NSR1755i7A) by NIKON CORP. For [ PEB ] 60 seconds was succeedingly given at 110 degrees C, negatives were developed in 2.38% of tetramethylammonium hydroxide water solution, and 12 wafers with which the pattern of the magnitude of 10-micrometer angle was formed were obtained.

[0033] Eleven wafers were heated for 60 seconds at 11 kinds of different temperature to 150 degrees C at intervals of 100 degrees C to 5 degrees C among 12 wafers with the contact hot plate of attachment in the spin coater (SCW-636-AV) by the great Japan screen company. This heating was performed in the clean room of 50% of humidity at the temperature of 23 degrees C. The cross-section configuration was observed with the electron microscope about one wafer which has not heated, and 11 wafers which performed heating. The decision of a softening start point was made as follows. That is, as shown in drawing 1, a perpendicular 2 is drawn to a substrate from a part for the substrate jointing 1 of the edge of the pattern B formed on Substrate A at the magnitude of 10-micrometer angle. Next, a tangent 4 is drawn in parallel with Substrate A so that a part for the flat part 3 of a pattern B front face may be touched. A tangent 4, the point 5 which Pattern B left, and the straight line 6 which passes along a part for the substrate jointing 1 are drawn, and the include angle 7 which a perpendicular 2 and a straight line 6 cross is measured about each wafer. Rather than the include angle 7 of the wafer which has not heated, whenever [ stoving temperature / of the wafer with which the include angle 7 became large 5 times or more ] is made into softening initiation temperature.

[0034] The wafer with which the contact hole pattern obtained by the examples 1-3 and example of comparison 1 above was formed was heat-treated by the temperature and time amount which are shown in Table -1 on a contact hot plate. The contact hole pattern of the wafer after heat treatment was observed with the electron microscope, and the aperture of a contact hole was

measured. A result is shown in Table -1. In addition, in the examples 2 and 3, 2nd heat treatment was succeedingly carried out to the 1st heat treatment. It was perpendicular, and inside bulging etc. was not seen but the pattern configuration after heat treatment of examples 1-3 was good near the substrate. Moreover, the DOF range which is the index of process tolerance also attained 2.0 micrometers or more with the trim size of 0.20 micrometers or less.

[0035]

[Table 1]

表-1

	熱処理条件		1.00 $\mu$ m マスクで のコンタ クト孔径	0.80 $\mu$ m マスクで のコンタ クト孔径	0.70 $\mu$ m マスクで のコンタ クト孔径	仕上がり 0.2 $\mu$ m のDOF レンジ
	1回目	2回目				
実施例1	140 $^{\circ}$ C / 60sec	無し	0.61 $\mu$ m	0.37 $\mu$ m	0.24 $\mu$ m	>2.0 $\mu$ m
実施例2	125 $^{\circ}$ C / 300sec	140 $^{\circ}$ C / 60sec	0.96 $\mu$ m	0.74 $\mu$ m	0.64 $\mu$ m	—
実施例3	125 $^{\circ}$ C / 300sec	150 $^{\circ}$ C / 60sec	0.50 $\mu$ m	0.25 $\mu$ m	0.10 $\mu$ m	>2.0 $\mu$ m
比較例1	125 $^{\circ}$ C / 300sec	無し	1.04 $\mu$ m	0.83 $\mu$ m	0.70 $\mu$ m	0 $\mu$ m

[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-274854

(43) 公開日 平成10年(1998)10月13日

(51) Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	F I
G 0 3 F 7/40	5 1 1	G 0 3 F 7/40 5 1 1
	7/039	7/039
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30 5 0 2 R
21/768		5 7 1

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-80519

(22) 出願日 平成9年(1997)3月31日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 中野 浩二

北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱

化学株式会社黒崎事業所内

(72) 発明者 楠本 匡

北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱

化学株式会社黒崎事業所内

(72) 発明者 藤戸 健史

北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱

化学株式会社黒崎事業所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 フォトレジストを用いるホールパターンの形成方法

(57) 【要約】

【課題】 基板上に形成されたフォトレジスト膜に露光・現像によりホールパターンを形成するに際し、孔径の小さなホールパターンを容易に形成する方法を提供する。

【解決方法】 露光・現像により目的とするホール径よりも大径のホールパターンを形成し、次いでフォトレジスト膜の軟化開始温度よりも10℃以上高い温度に加熱してホール径を目的とする径まで縮小させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に形成されたフォトリソ膜にホールパターンを形成する方法において、露光及び現像により目的とするホール径よりも大孔径のホールパターンを形成し、次いでフォトリソ膜の軟化開始温度よりも10℃以上高い温度に加熱して、フォトリソ膜の熱変形により孔径を目的とするホール径に縮小させることを特徴とするホールパターンの形成方法。

【請求項2】 露光及び現像により孔径0.2～1.0μmのホールパターンを形成し、これを熱変形により孔径0.1～0.5μmに縮小させることを特徴とする請求項1記載のホールパターンの形成方法。

【請求項3】 露光及び現像により形成したホールパターンのホール径を、熱変形により1/2以下に縮小させることを特徴とする請求項1又は2記載のホールパターンの形成方法。

【請求項4】 フォトリソ膜として、軟化開始温度が135℃以下のものを用いることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載のホールパターンの形成方法。

【請求項5】 露光後にポストイクスボージャーベークを施したのち現像することを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載のホールパターンの形成方法。

【請求項6】 アルカリ可溶性樹脂、感光剤及び溶媒からなり、軟化開始温度が135℃以下であることを特徴とする、現像後にこの軟化開始温度よりも10℃以上高い温度に加熱して露光及び現像により形成されたホール径を縮小させて目的とする孔径のホールパターンを形成するためのフォトリソ塗布組成物。

【請求項7】 アルカリ可溶性樹脂、感光剤及び溶媒からなり、軟化開始温度が135℃以下であることを特徴とする、露光及び現像により孔径0.2～1.0μmのホールパターンを形成し、現像後にこの軟化開始温度よりも10℃以上高い温度に加熱してホール径を1/2以下に縮小させて目的とするホールパターンを形成するためのフォトリソ塗布組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はフォトリソ膜に微小な孔径のホールパターンを形成する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】集積回路は年を追う毎に高集積度化され、ダイナミックランダムアクセスメモリー（DRAM）を例にとれば、現在では、16Mビットの記憶容量を持つものの本格生産が開始されており、更に64Mビットのものへと進みつつある。それに伴い集積回路の生産に不可欠のフォトリソグラフィ技術に対する要求も年々厳しくなっており、フォトリソに対して

要求されている。

【0003】レジストパターンの解像度（R）は、一般に式（1）で表されることが知られている。

$$R = k \cdot \lambda / NA \quad \dots (1)$$

ここで、λ：露光源の波長、NA：投影レンズ開口数、k：定数である。即ち、レジストパターンの解像度の向上には、露光源の短波長化や、投影レンズ開口数を大きくすることが有効である。

【0004】レジストパターン形成の露光源には、従来は水銀ランプのg線光（波長436nm）又はi線光（波長365nm）という紫外光線が使用されていたが、パターンの微細化に伴いより波長の短い遠紫外光線、真空紫外光線、電子線、X線などが光源として使用されるようになってきている。しかしながら、従来のフォトリソでは、短波長側での吸収が大ききなど様々な問題があり、未だ実用レベルには至っていない。

【0005】またレンズ開口数は、大きいほど解像度は向上するが、逆に焦点深度や露光面積は低下するので、実用的には、0.6程度が限界とされている。以上のように、露光源の短波長化やレンズ開口数を大きくすることには限界がある。また、位相シフト技術、変形照明技術等の超解像度技術を用いた微細パターン形成の研究もさかに行われている。位相シフト技術は、隣接するマスク透過部の位相を互いに反転させ高い光コントラストを得るものである。しかし、この技術は、マスク製造工程が複雑になるので、位相シフト法を用いない微細なパターン形成方法の開発が望まれている。

【0006】フォトリソパターンの微細化の手法の一つとして、ポストイクスボージャーベーク（以下、単にPEBという）が知られている。PEBの目的は、加熱によって感光した感光剤の熱拡散を起こすことにより、定在波による感光剤の濃度分布を平均化することにある。これにより現像後のフォトリソ側壁に見られる縞状の凹凸が平滑化するとともに、パターンの抜け性が向上し解像度は向上する。

【0007】また従来から、現像後に熱処理を施すポストベークが知られている。ポストベークは、フォトリソの内部又は表面に残留した現像液やリンス液を蒸発させて除去し、エッチングマスクパターンとしての耐熱性向上、ウェットエッチング時のサイドエッチング量低減、下地界面との密着性向上、さらにはイオン注入時におけるフォトリソからのガスの発生防止等を目的とする。従ってポストベークでは、露光・現像により形成されたパターンが変形しないようにするため、加熱しながら遠紫外線を照射してフォトリソの光架橋反応を行うUVキュアリングやCF<sub>4</sub>、ガスなどのプラズマフッ素化処理等の、ベーク時の変形を少なくするような手法がとられてきた（半導体集積回路用レジスト材料ハンドブック、監修：山岡亜夫、1996年、リアライズ社、215頁）。そのためなるべく軟化開始温度の高いフォ

トレジストを用い、なるべく軟化開始温度に近く熱変形の少ない温度で行うこととされている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、フォトレジストや露光技術の改良以外の方法で、コンタクト孔などの微細な孔径のホールパターンを形成する方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、基板上に形成されたフォトレジスト膜にホールパターンを形成するに際し、先ず常法による露光及び現像により目的とするホール径よりも大孔径のホールパターンを形成し、次いでフォトレジスト膜の軟化開始温度よりも10℃以上高い温度に加熱して、フォトレジスト膜の熱変形により孔径を目的とするホール径に縮小させることにより、微細な孔径のホールパターンを容易に形成することができる。すなわち、本発明は、従来行われていた現像後の熱処理であるポストベークが、形成されたパターンの変形をできるだけ回避するようにして行われていたのとは対照的に、形成されたパターンを熱処理により積極的に変形させることにより、所望の孔径のホールパターンを形成しようとするものである。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明について詳細に説明すると、本発明ではフォトレジスト膜の露光及び現像までは常法に従って行うことができる。基板としてはシリコンウエハや表面に各種の絶縁膜や電極、配線が形成された段差を有するシリコンウエハ、ブランクマスク、GaAs、AlGaAs等のIII-V化合物の半導体ウエハなどを用いることが出来る。基板に塗布してフォトレジスト膜を形成するためのフォトレジスト塗布組成物としては、通常はナフトキノンジアジドなどのキノンジアジド系感光剤、アルカリ可溶性樹脂及び溶媒から成る、いわゆるポジ型フォトレジスト塗布組成物が用いられる。

【0011】アルカリ可溶性樹脂としては従来公知の種々のアルカリ可溶性樹脂が使用でき、例えばノボラック樹脂、ポリヒドロキシステレン又はその誘導体、スチレン-無水マレイン酸共重合体等が用いられるが、ノボラック樹脂又はポリヒドロキシステレン若しくはその誘導体、特にノボラック樹脂を用いるのが好ましい。ノボラック樹脂としては、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、3-エチルフェノール、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノール等のアルキルフェノール類、2-メトキシフェノール、4-メトキシフェノール、4-フェノキシフェノール等のアルコキシ又はアリーロキシフェノール類、 $\alpha$ -ナフトール、 $\beta$ -ナフトール、3-メチル- $\alpha$ -ナフトール等のナフトール類、1, 3-ジヒドロキシベンゼン、1, 3-ジヒドロキシ-2-メチルベンゼン、1, 2, 3-トリヒドロキシベンゼン、1, 2, 3-トリヒドロキシ-

5-メチルベンゼン、1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼン等のポリヒドロキシベンゼン類等のヒドロキシ芳香族化合物と、ホルムアルデヒド、バラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、バラアルデヒド等の脂肪族アルデヒド類、ベンズアルデヒド等の芳香族アルデヒド類、アセトン等のアルキルケトン類等のカルボニル化合物とを、塩酸、硫酸、しょう酸等を触媒として、重縮合させたものを用いることができる。好ましくは、m-クレゾール、p-クレゾール、2, 5-キシレノール及び3, 5-キシレノールのうち一種以上と、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、バラアルデヒドのいずれか一種以上とを、塩酸、しょう酸等を触媒として加熱反応させ、重縮合させたものが用いられる。特に好ましいのは、m-クレゾール、p-クレゾール及び2, 5-キシレノールと、ホルムアルデヒド単独又はホルムアルデヒド及びアセトアルデヒド若しくはバラアルデヒドとを、塩酸、しょう酸等を触媒として加熱反応させ、重縮合させたものであり、これを用いて調製したフォトレジストは特に解像力の向上が顕著である。

【0012】ノボラック樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量（以下、単に分子量という）は、30, 000以下、特に20, 000以下が好ましい。その下限は500以上が好ましく、特に好ましくは3, 000以上である。分子量が低すぎるとフォトレジスト膜の軟化開始温度が低下し過ぎて、加熱により熱変形させたときにホールパターンが変形し易い。逆に分子量が高過ぎると軟化開始温度が高くなり過ぎて、加熱により熱変形させるときに寸法制御が良好な温度範囲をはずれてしまう。

【0013】ポリヒドロキシステレン若しくはその誘導体としては、4-ヒドロキシステレン、3-メチル-4-ヒドロキシステレン、3-クロロ-4-ヒドロキシステレン等のヒドロキシステレン誘導体を、公知の方法により重合させたものを用いることができる。また、所望ならば、上記のアルカリ可溶性樹脂を水素等により還元し、短波長領域の吸光を低くしたものをを用いても良い。さらにアルカリ可溶性樹脂を製造するための芳香族化合物には、本発明に悪影響を与えない限り、ハロゲン原子、ニトロ基、エステル基等の置換基が結合していても良い。

【0014】オルトキノンジアジド基を含む感光剤としては、通常、1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸等のエステル若しくはアミドが用いられる。例えばグリセリン、ペンタエリスリトール等のポリヒドロキシアリル化合物又はノボラック樹脂、ビスフェノールA、4, 4', 4"-トリヒドロキシフェニルメタン、没食子酸エステル、ケルセチン、モリン、ポリヒドロキシベンゾフェノン等のポリヒドロキシ芳香族化合物と、1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸、1, 2-ナフ

トキノンジアジド-4-スルホン酸、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸等のエステルを用いるのが好ましい。なかでもフェノール性水酸基含有化合物とのエステルが好ましく、ノボラック樹脂とのエステルが特に好ましい。

【0015】フォトレジスト塗布組成物の調製に用いる溶媒としては、例えば、乳酸メチル、乳酸エチル、グリコール酸エチル等のヒドロキシカルボン酸エステル類、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコールエーテルエステル類、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル等のケトカルボン酸エステル類、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等のアルコキシカルボン酸エステル類、アセチルアセトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン等のケトン類、ジアセトンアルコールメチルエーテル等のケトエーテル類、アセトール、ジアセトンアルコール等のケトアルコール類、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等のアミド類、アニソール、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類等が挙げられる。又、必要に応じてキシレン、酢酸ブチル等を添加した混合溶媒を用いることもできる。中でも、保存安定性、膜の均一性、安全性、取扱いの容易さ等を勘案すると、3-メトキシプロピオン酸メチル、乳酸メチル又は乳酸エチルを主成分として含む混合溶媒を用いるのが好ましく、特に3-メトキシプロピオン酸メチル、乳酸エチルとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート又は酢酸ブチルとの混合溶媒を用いるのが好ましい。

【0016】フォトレジスト塗布組成物におけるアルカリ可溶性樹脂の濃度は、通常、1~30重量%であり、感光剤の濃度は通常、0.01~15重量%である。そしてアルカリ可溶性樹脂に対する感光剤の割合は、通常、0.001~1.0重量倍である。更に、本発明で用いるフォトレジスト塗布組成物には、塗布性を向上させるために界面活性剤を添加することができる。中でもフッ素系界面活性剤が好ましい。フォトレジスト塗布組成物におけるその濃度は通常2,000ppm以下である。好ましくは500ppm以下、特に150ppm以下である。又、基板からの乱反射光の影響を少なくするための吸光性材料、感度向上のための増感剤、溶解特性をコントロールするためのトリフェニルメタノールやトリフェニルメタン、ベンゾピナコール等をさらに添加することもできる。

【0017】又、必要に応じ、酸性条件下で作用するアルカリ可溶性樹脂の架橋剤を添加することもできる。このような架橋剤としてはヘキサメトキシメチル化メラミン、N, N, N', N'-テトラヒドロキシメチル化メラミド、テトラメトキシメチル化尿素、2, 4, 6-トリヒドロキシメチル化フェノール等のヒドロキシメチ

ル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基等の架橋性基を一分子中に2個以上含有する化合物が挙げられる。

【0018】本発明では上述のフォトレジスト塗布組成物を基板に塗布して形成したフォトレジスト膜を、露光及び現像したのち熱処理して変形させるので、再現性よく変形させることができ、かつその変形の制御が容易であるようにフォトレジスト塗布組成物を調製することが重要である。例えば最も一般的なキノンジアジド系感光剤及びノボラック樹脂から成る、いわゆるポジ型フォトレジストでは、軟化点以上の温度が加わるとフォトレジストの表面張力による形状変化と、架橋反応による硬化が起こる。150℃以上の温度が加わると、極端な変形が生じたり、感光剤の熱分解による硬化反応が生じたりするので、熱変形を制御することは極めて困難となる。一方、フォトレジストの軟化開始温度を超えなければ、熱変形を生じさせることができない。通常は、フォトレジスト膜の軟化開始温度から10~30℃、特に15~25℃高い温度で熱処理して変形させるのが、変形の制御性の観点から最も好ましい。

【0019】従ってフォトレジスト膜の軟化開始温度は135℃以下、特に100℃~125℃に設計するのが好ましい。軟化開始温度が100℃以上であればPEB時の熱変形が発生し難い。軟化開始温度が100℃未満のフォトレジスト膜は基本的に熱に鋭敏すぎ変形制御が難しい、また135℃を超えると寸法制御が良好な熱処理温度の範囲が極めて狭くなる。

【0020】フォトレジスト膜の軟化開始温度は、基本的にアルカリ可溶性樹脂、感光剤、溶媒、添加剤等の組み合わせにより決定されるが、一般的にはアルカリ可溶性樹脂の平均分子量を大きくすれば、軟化開始温度は高まり、平均分子量を小さくすれば、軟化開始温度は低下する。また一般的に溶媒の沸点が高く、フォトレジスト膜中の残存溶媒量が多いと軟化開始温度は低下するが、溶媒の沸点が低くフォトレジスト膜中の残存溶媒量が少ないと軟化開始温度は上昇する。一方でアルカリ可溶性樹脂の分子量や溶媒種は、感度や解像力、現像残渣等のフォトレジストの基本性能とも大きく関係しているので、軟化開始温度と基本性能とのバランスを取りながらフォトレジストを設計することが重要である。

【0021】通常はフォトレジスト塗布組成物を基板に塗布したのち加熱して溶媒を十分に除去するし、また残存している溶媒もPEBなどにより除去されるので、フォトレジスト膜の軟化開始温度に対する溶媒の影響は現実にはそれほど大きくない。従ってフォトレジスト塗布組成物について後記の実施例の方法に従ってフォトレジスト膜を形成し、これについて後記するフォトレジスト膜の軟化開始温度の測定法に従って測定した軟化開始温度（本発明ではこれをフォトレジスト塗布組成物の軟化開始温度という）をもって、このフォトレジスト塗布組成物から形成されるフォトレジスト膜の軟化開始温度と

ほぼ同一視できる。すなわち、フォトレジスト塗布組成物の軟化開始温度を測定し、これに基づいて本発明におけるホール径の縮小操作を行うことができる。

【0022】フォトレジスト塗布組成物を基板に塗布するのは常法により行えばよく、例えば、スピンコート法、スプレー法、気相塗布法等を用いることができる。特にスピンコート法の利用が好ましい。また、フォトレジスト組成物を塗布したのち、主に組成物中の溶媒を除去するために、60～110℃で60～120秒間程度熱処理することが好ましい。フォトレジスト膜の厚さは特に限定されるものではないが、乾燥後の膜厚として0.5～3.0μm、特に0.7～1.5μmとするのが好ましい。

【0023】露光は常法により行えばよく、光線としてはg線(436nm)、i線(365nm)、エキシマレーザー光(KrF:248nm、ArF:193nm)等を用いることができる。特にg線又はi線を用いるのが好ましい。本発明においては、露光後、現像を行う前にPEBを施してもよい。PEBは、通常80～130℃、好ましくは100～120℃の温度範囲で、通常30～120秒間、好ましくは50～90秒間行う。

【0024】現像液は、用いるフォトレジスト組成物の構成、アルカリ可溶性樹脂の分子量等により適宜選択すればよく、通常はテトラメチルアンモニウムハイドロキシド(TMAH)のような有機アルカリや、通常の無機アルカリの水溶液、アルコール溶液等を使用することができる。本発明においては、露光に際し、目的とするホール径よりも大孔径のホールパターンを形成するが、その孔径は通常0.2～1.0μmであり、好ましくは0.4～0.8μmである。このホール径が大きすぎると、熱変形させても目的とする孔径のホールが得られなかったり、ホールの形状が不良になったりする。逆に露光・現像により形成されるホール径が小さすぎると、寸法制御性が少し悪化するだけで、ホールが埋まってしまう恐れがあり、また埋まらないまでも所望の孔径を確保できなくなる。通常は熱変形によりホール径を1/2以下に容易に縮小させ得るが、熱変形後の孔径を0.1μmより小さくするのは困難である。従って熱変形後のホール径は通常は0.1～0.5μmであるが、所望ならば熱変形後のホール径を0.05μmとすることも可能である。熱変形によるホール径の縮小は通常は0.1～0.9μm、好ましくは0.2～0.6μmとすべきである。

【0025】露光・現像により形成されたホールを目的とする孔径まで熱変形させるための熱処理方法は、特に限定されるものではなく、熱風循環ベーク、コンタクトベーク、近接ベーク等を用いることができる。また、熱処理の態様も特に限定されるものではなく、所定の熱処理温度まで連続的に昇温させても良いし、異なる温度で数回熱処理してもよい。熱処理の温度及び時間は、フォ

トレジストの種類、熱処理方法、昇温方法、目的とするホール径等に合わせて適宜選択すれば良いが、処理に供するフォトレジスト膜の軟化開始温度よりも最低10℃以上高く、かつ150℃を超えない範囲、好ましくは130～150℃の温度範囲で、30～400秒間程度である。温度が高すぎたり時間が長すぎると、露光・現像により形成されたホールの熱変形が大きすぎて、ホールが完全に埋ってしまったり、ホールの形状が著るしく不良となる恐れがある。逆に温度が低すぎたり時間が短すぎると、ホールの熱変形の程度が小さく、目的とする孔径のホールが形成されない。

【0026】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお、特に説明のないかぎり、精密濾過後のフォトレジスト溶液の取扱は500nm以下の光をカットした所謂イエロールームのクラス100のクリーンルーム内で行った。また、フォトレジスト塗布組成物の調製、フォトレジスト膜の形成、露光及び現像、並びに軟化開始温度の測定は下記により行った。

【0027】フォトレジスト塗布組成物の調製：

感光剤：m-クレゾールとアセトアルデヒドとをモル比1：0.710で重縮合させて得られた樹脂(重量平均分子量1100)と、1,2-ナフトキノンジアド-5-スルホン酸とのエステル化物(フェノール性水酸基に対し29%の平均エステル化率)を用いた。

【0028】アルカリ可溶性樹脂：m-クレゾール、p-クレゾール、及び2,5-キシレノールの5：4：1(モル比)の混合物と、ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの8：2(モル比)の混合物とを、重縮合させることにより製造されたノボラック樹脂(重量平均分子量4000)を用いた。

【0029】フォトレジスト塗布組成物：感光剤7.21g、アルカリ可溶性樹脂9.60g、ベンゾピナコール0.17g、メトキシプロピオン酸メチル23.0g及び、塗布性向上剤としてフロラードFC-430(住友スリーエム(株)社製)を100ppmになるように混合溶解した。これを孔径0.2μmのテフロン製フィルターにて精密濾過し、フォトレジスト塗布組成物を調製した。

【0030】フォトレジスト膜の形成：フォトレジスト塗布組成物を大日本スクリーン社製のスピンコーターにて3000～5000rpmにて、5インチシリコンウエハに塗布し、ホットプレート上にて90℃で60秒間ブリベーキングして0.96μmのフォトレジスト膜を形成した。このフォトレジスト膜の軟化開始温度は120℃であった。

【0031】露光及び現像：フォトレジスト膜をニコン社製i線ステッパー(NSR1755i7A)にて、

1.00 $\mu$ m、0.80 $\mu$ m及び0.70 $\mu$ mのコンタクト孔パターンのマスクを介して露光した。引き続き、110℃で60秒間PEBを施し、2.38%の水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液にて現像し、それぞれ1.06 $\mu$ m、0.86 $\mu$ m及び0.72 $\mu$ mのコンタクト孔パターンが形成されたウエハを得た。なお、0.25 $\mu$ mのコンタクト孔パターンのマスクを用いて露光を行った場合には、露光条件を種々変化させてもコンタクト孔はつぶれてしまい、開口しなかった。

【0032】軟化開始温度の測定：フォトレジスト膜の形成されているウエハを、ニコン社製i線ステッパー（NSR1755i7A）にてマスクを介して露光した。引き続き110℃で60秒間PEBを施し、2.38%の水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液にて現像し、10 $\mu$ m角の大きさのパターンが形成されたウエハを12枚得た。

【0033】12枚のウエハのうち11枚のウエハを、大日本スクリーン社製スピコーター（SCW-636-AV）に付属のコンタクトホットプレートにて100℃から5℃間隔で150℃まで11種類の異なる温度で60秒間加熱した。この加熱は温度23℃で湿度50%のクリーンルーム内で行った。加熱を施していない1枚のウエハと、加熱を施した11枚のウエハについて電子\*

表-1

	熱処理条件		1.00 $\mu$ m	0.80 $\mu$ m	0.70 $\mu$ m	仕上がり
	1回目	2回目	マスクでのコンタクト孔径	マスクでのコンタクト孔径	マスクでのコンタクト孔径	0.2 $\mu$ mのDOFレンジ
実施例1	140℃ / 60sec	無し	0.61 $\mu$ m	0.37 $\mu$ m	0.24 $\mu$ m	>2.0 $\mu$ m
実施例2	125℃ / 300sec	140℃ / 60sec	0.96 $\mu$ m	0.74 $\mu$ m	0.64 $\mu$ m	—
実施例3	125℃ / 300sec	150℃ / 60sec	0.50 $\mu$ m	0.25 $\mu$ m	0.10 $\mu$ m	>2.0 $\mu$ m
比較例1	125℃ / 300sec	無し	1.04 $\mu$ m	0.83 $\mu$ m	0.70 $\mu$ m	0 $\mu$ m

【図面の簡単な説明】

【図1】フォトレジスト膜の軟化開始温度の測定方法の説明図である。

【符号の説明】

A：基板

B：パターン（フォトレジスト膜）

1：基板とパターン端部との接着部分

\*顕微鏡にて断面形状を観察した。軟化開始点の決定は、次のようにして行った。すなわち、図1に示す様に、基板A上に10 $\mu$ m角の大きさに形成されたパターンBの端部の基板接着部分1から基板に対して垂線2を引く。次にパターンB表面の平坦部分3に接するように基板Aと平行に接線4を引く。接線4とパターンBが離れた点5と基板接着部分1を通る直線6を引き、垂線2と直線6が交わる角度7を各ウエハについて測定する。加熱を施していないウエハの角度7よりも、5度以上角度7が大きくなったウエハの加熱温度を軟化開始温度とする。

【0034】実施例1～3及び比較例1

上記で得られたコンタクト孔パターンが形成されたウエハを、コンタクトホットプレート上で表-1に示す温度、時間で熱処理した。熱処理後のウエハのコンタクト孔パターンを電子顕微鏡で観察しコンタクト孔の孔径を測定した。結果を表-1に示す。なお、実施例2、3では、1回目の熱処理に引き続き2回目の熱処理を行った。実施例1～3の熱処理後のパターン形状は、基板近傍は垂直であり、中膨れなども見られず良好であった。またプロセス許容度の指標であるDOFレンジも、仕上り寸法0.20 $\mu$ m以下で2.0 $\mu$ m以上を達成した。

【0035】

【表1】

2：基板とパターン端部との接着部分から基板に対して垂直に引いた垂線

3：パターン表面の平坦部

4：平坦部の接線

5：平坦部の接線がパターンから離れる点

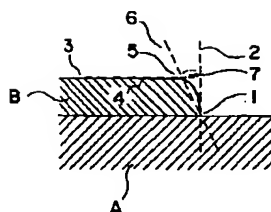
6：1と5とを結ぶ直線

7：2と6とのなす角

(7)

特開平10-274854

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

H 0 1 L 21/90

A